



Pengaruh Waktu *Aging* pada Sintesis Zeolit Linde Type-A (LTA) dari Zeolit Alam Lampung (ZAL) dengan Metode *Step Change Temperature of Hydrothermal*

Effect of Aging Time in Synthesis of Zeolite Linde Type-A (LTA) from Lampung Natural Zeolite (ZAL) with Step Change Temperature of Hydrothermal Method

Simparkin Br. Ginting^{1*}, Guntur Arya Perdana¹, Darmansyah¹,
Dewi Agustina Iryani¹, Herry Wardono²

¹ Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Lampung, Jl. Prof. Dr. Soemantri Brojonegoro No. 1 Bandar Lampung, 35145

² Jurusan Teknik Mesin, Fakultas Teknik, Universitas Lampung, Jl. Prof. Dr. Soemantri Brojonegoro No. 1 Bandar Lampung, 35145

*E-mail: simparkin@gmail.com

Terima draft: 12 Oktober 2018; Terima draft revisi: 30 Januari 2019; Disetujui: 25 Februari 2019

Abstrak

Zeolit Linde Type-A (LTA) merupakan zeolit yang tergolong dalam kadar Si/Al rendah. Zeolit LTA memiliki berbagai kegunaan, antara lain sebagai adsorben, katalis, membran, penukar ion, maupun *molecular sieve*. Zeolit LTA sebagai *molecular sieve* memiliki kemampuan dehidrasi yang tinggi sehingga dapat digunakan untuk dehidrasi air pada campuran bioetanol-air agar diperoleh bioetanol yang sesuai dengan FGE (*Fuel Grade Ethanol*), yaitu kemurnian mencapai >99%. Zeolit LTA dapat menyerap air di dalam bioetanol dikarenakan sifat Zeolit LTA yang hidrofilik. Sifat hidrofilik ini didapatkan karena Zeolit LTA memiliki kadar Si yang rendah sehingga Zeolit LTA memiliki afinitas tinggi terhadap molekul air. Sumber Silika dan Alumina yang digunakan berasal dari Zeolit Alam Lampung (ZAL) yang berasal dari Lampung Selatan. Penelitian ini mengkaji pengaruh waktu *aging* agar diperoleh persen kristalinitas relatif zeolit LTA yang tinggi. Variasi waktu *aging* pada penelitian ini adalah 0 jam, 15 jam, 30 jam, dan 45 jam. Tahapan sintesis zeolit dilakukan pada sebuah *water bath* secara hidrotermal dengan metode *Step Change Temperature*, yaitu pada suhu 90°C selama 1,5 jam dan 95°C selama 2,5 jam. Hasil sintesis dianalisis menggunakan SEM (*Scanning Electron Microscopy*), FTIR (*Fourier Transmission Infra Red*), BET (*Brunaur, Emmet And Teller*), dan XRD (*X-Ray Diffracton*). Berdasarkan analisis FTIR, hasil sintesis mempunyai ciri khas Zeolit LTA yaitu *double rings* pada bilangan gelombang 550-600 cm⁻¹, persen kristalinitas relatif tertinggi yang didapatkan dari hasil analisis XRD adalah sebesar 66,15%, hasil analisis SEM menunjukkan morfologi Zeolit LTA masih didominasi oleh amorf, dan berdasarkan analisis BET didapatkan isotherm adsorpsi tipe ketiga. Hasil uji performa zeolite LTA *aging* 45 jam pada proses adsorpsi-dehidrasi campuran etanol-air, kadar akhir etanol yang diperoleh sebesar 99,64%.

Kata kunci: Fuel Grade Ethanol, metode Step change temperature, molecular sieve, waktu *aging*, Zeolit Linde Type A (LTA), zeolite alam Lampung

Abstract

Linde Type-A Zeolite (LTA) is a zeolite classified as low Si/Al ratio zeolite. Zeolite LTA has various uses, including adsorbents, catalysts, membranes, ion exchangers, and molecular sieves. Zeolite LTA as molecular sieve has a high dehydration ability that can be used to dehydrate water in a bioethanol-water mixture to obtain bioethanol which is fill the criteria of FGE (*Fuel Grade Ethanol*), which is > 99% purity. Zeolite LTA can adsorb water in bioethanol due to the hydrophilic nature of Zeolite LTA. This hydrophilic property is obtained because Zeolite LTA has a low Si content so that the Zeolite LTA has high affinity for water molecules. The sources of Silica and Alumina used are from Natural Lampung Zeolite (ZAL) from South Lampung. This research examines the effect of aging time in order to obtain a high relative percentage of crystallinity of Zeolite LTA. The variation of aging time in this research is 0 hours, 15 hours, 30 hours, and 45 hours. The zeolite synthesis stage was carried out in a water bath using the hydrothermal step change temperature method, which was at 90°C for 1.5 hours and 95°C for 2.5 hours. Synthesis results were analyzed using SEM (*Scanning Electron Microscopy*), FTIR (*Fourier Transmission Infra Red*), BET (*Brunaur, Emmet And Teller*), and XRD (*X-Ray Diffracton*). Based on FTIR analysis, the synthesis has the characteristic of Zeolite LTA, that is double rings at wave number 550-600 cm⁻¹, the highest relative percentage of crystallinity obtained from XRD analysis results is 66.15%, the results of SEM analysis show the

morphology of Zeolite LTA is dominated by amorph form and based on BET analysis, the third form of adsorption isotherm is obtained. The results of zeolite LTA aging 45 hours performance's test in the adsorption-dehydration process of ethanol-water mixture, the final purity of ethanol obtained is 99.64%.

Keywords: Fuel Grade Ethanol, Step Change Temperature Method, molecular sieve, aging time, Zeolit Lynde Type A (LTA), Natural Lampung Zeolite

1. Pendahuluan

Krisis bahan bakar di dunia semakin lama menjadi salah satu aspek yang perlu mendapatkan perhatian khusus, dikarenakan bahan bakar yang bersumber dari fosil semakin lama semakin berkurang kapasitasnya, jadi diperlukan substitusi dari bahan bakar fosil menjadi bahan bakar terbarukan. Salah satu jenis bahan bakar terbarukan adalah bioetanol. Bioetanol merupakan salah satu bentuk energi alternatif yang perlu terus dikaji, baik dari segi sumber bahan baku, proses fermentasi dari singkong, serta proses pemurniannya. Bioetanol murni yang memiliki kadar diatas 95%, tidak bisa dihasilkan dengan proses pemurnian biasa, bioetanol *Fuel Grade* (kemurnian >95%). Titik azeotrop dari campuran etanol-air umumnya berada pada 95%, hal inilah mengakibatkan pemisahannya tidak dapat dilakukan dengan distilasi sederhana (Taufany dkk., 2015). Bioetanol murni didapatkan melalui proses pemisahan khusus, salah satu teknik pemisahan yang dapat dilakukan adalah dengan proses dehidrasi-adsorptif dengan bertumpu pada prinsip *molecular sieve* (penyaringan molekul). Pemurnian dengan menggunakan *molecular sieve* relatif murah dan sederhana. Selain itu, *molecular sieve* dapat digunakan berulang kali dan memiliki keuntungan, antara lain penggunaan energi yang rendah, kemampuan dehidrasi yang tinggi, dan ramah lingkungan (Chopade dkk., 2015).

Zeolit sintetis LTA memiliki harga yang relatif lebih mahal dibandingkan dengan Zeolit alam karena disintesis dari bahan kimia komersial, belum diproduksi di Indonesia, dan harus diimpor dari luar negeri. Zeolit sintetis LTA dapat disintesis dari bahan yang mengandung silika dan alumina. Beberapa jenis bahan alam yang dapat dipakai sebagai sumber silika alumina pada sintesis zeolit antara lain : sekam padi, CFA (*Coal Fly Ash*), CBA (*Coal Bottom Ash*), Zeolit alam bermutu rendah, dan lainnya.

Provinsi Lampung memiliki sumber Zeolit alam yang melimpah. Data yang bersumber dari Direktorat Pengembangan Potensi Daerah saat tahun 2012 menyatakan bahwa potensi sumber daya alam Zeolit yang ada di Lampung berkisar 31.173.505 ton. Zeolit Alam Lampung (ZAL) memiliki kandungan silika (SiO_2)

sebesar 79,106 % berat dan alumina (Al_2O_3) sebesar 15,824% berat sehingga dapat digunakan sebagai bahan baku pengganti silika dan alumina komersial pada sintesis zeolit tipe LTA. (Ginting dkk., 2017)

Pada penelitian ini digunakan metode *step change temperature hydrothermal* dimana suhu optimum yang didapat untuk pembentukan kristal zeolit LTA didapatkan pada *Temperature 1* (T_1) = 90°C dalam waktu 1,5 jam dan *Temperature 2* (T_2) = 95°C dalam waktu 2,5 jam. Pembentukan kristal zeolit LTA akan semakin bagus jika suhu dinaikkan, akan tetapi jika melewati suhu 95°C mengakibatkan pembentukan kristal zeolit lainnya yaitu kristal zeolit *hydroxy-sodalite*. Selain itu, laju pembentukan kristal dan nukleasi juga akan semakin meningkat seiring dengan waktu yang bertambah, hal ini mengakibatkan pertumbuhan kristal akan semakin cepat. Waktu sintesis yang terlalu lama cenderung akan membuat laju pertumbuhan kristal zeolit menjadi kristal zeolit *hydroxy-sodalite* (Hui and Chao, 2005).

Menurut penelitian Hui and Chao (2005), untuk menghasilkan kemurnian kristalinitas yang tinggi dalam sintesis Zeolit 4A dibutuhkan pengaplikasian metode '*step change of synthesis temperature*' selama proses kristalinitas zeolite 4A menggunakan bahan baku alami yaitu *Coal Fly Ash*. Waktu dan suhu step change yang divariasikan adalah : $T_1 = 80^\circ\text{C}$ (1,5 jam) & $T_2 = 95^\circ\text{C}$ (6,5 jam); $T_1 = 85^\circ\text{C}$ (1,5 jam) & $T_2 = 95^\circ\text{C}$ (4 jam); $T_1 = 90^\circ\text{C}$ (1,5 jam) & $T_2 = 95^\circ\text{C}$ (3,5 jam); $T_1 = 90^\circ\text{C}$ (1,5 jam) & $T_2 = 90^\circ\text{C}$ (3,5 jam); $T_1 = 95^\circ\text{C}$ (1,5 jam) & $T_2 = 95^\circ\text{C}$ (3,5 jam). Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa untuk memperoleh kristalinitas zeolit 4A yang tinggi, diperlukan pengaplikasian *step-change of synthesis temperature* dibandingkan dengan temperature konstan. Sampel dengan variasi $T_1 = 90^\circ\text{C}$ (1,5 jam) & $T_2 = 95^\circ\text{C}$ (3,5 jam) menunjukkan kenaikan persen kristalinitas sebanyak 15-16% dari sampel lain.

Mirfendereski and Mohammadi (2016), telah mensintesis Zeolit NaA dengan memvariasikan rasio molar gel silika-alumina berbahan baku kimia komersil untuk memperoleh persen kristalinitas zeolit NaA yang tinggi. Variasi rasio molar untuk komposisi gel silika-alumina secara berturut-turut adalah :

$1,92\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3:3,16\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3:128\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$; $3,5\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3:26,5\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3:300\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$; $5,0\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3:50\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3:1000\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dengan waktu sintesis 3 jam dan waktu *aging* 3 jam. Hasil penelitian menunjukkan bahwa telah diperoleh persen kristalinitas zeolit NaA sebesar 100% dengan ukuran kristal 19,89 nm pada variasi komposisi molar gel alumina-silika yaitu: $1,92\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3:3,16\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3:-128\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Menurut Donéliené, dkk., (2010), untuk mendapatkan persen kristalinitas yang tinggi pada sintesis zeolite NaX bergantung pada lamanya waktu *aging* gel sintesis. Komposisi gel yang dipakai adalah $10\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3:1,2\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2:23\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ dengan variasi waktu *aging* 0, 24, 48, dan 72 jam. Hasil yang diperoleh adalah gel yang diaging dengan waktu *aging* 24 jam memiliki persen kristalinitas tertinggi yaitu 40%.

Mengacu pada penelitian terdahulu, maka penelitian ini mengkaji pengaruh waktu *aging* pada sintesis zeolit LTA dari bahan baku Zeolit Alam Lampung (ZAL) dengan menerapkan metode *step change temperature of hydrothermal* dengan variasi waktu *aging* 0, 15, 30, dan 45 jam yang belum pernah dikaji oleh peneliti lain. Uji performa pada proses adsorpsi-dehidrasi campuran etanol-air (yang akan dipublish dalam paper terpisah). Penelitian ini mengacu dari hasil penelitian Hui and Chao (2005), dengan bahan baku *Coal Fly Ash* dengan mengadopsi metode *step change* pada suhu dan waktu *hydrothermal* yang terbaik yaitu *Temperature* 1 (T_1) = 90°C selama 1,5 jam dan *Temperature* 2 (T_2) = 95°C selama waktu 2,5 jam menggunakan bahan baku ZAL dengan variasi waktu *aging*. Selain itu, untuk komposisi molar gel Alumina-Silika diadopsi dari jurnal Mirfendereski and Mohammadi (2016), menggunakan bahan baku Silika-Alumina komersial.

Perbedaan antara penelitian ini dengan penelitian terdahulu adalah pada pemilihan bahan baku alami yaitu ZAL dengan pengaplikasian metode *step change temperature of hydrothermal* dan adanya modifikasi waktu *aging* pada gel Silika-Alumina berdasarkan dari jurnal Donéliené, dkk., (2010). *Aging* gel zeolit berpengaruh tidak hanya dalam periode induksi, proses kristalisasi, dan kemurnian produk akhir, tetapi juga jenis dan ukuran zeolit yang terbentuk. Menaikkan waktu *aging* gel akan mempersingkat periode induksi, mempercepat proses kristalisasi, meningkatkan kemurnian produk, dan menurunkan ukuran akhir dari kristal produk. Semakin lama waktu *aging* yang dilakukan, maka akan diperoleh kristal

zeolit yang ukurannya lebih kecil. Proses *aging* gel zeolit secara efektif tidak hanya mempersingkat waktu hidrotermal, tetapi juga mengontrol ukuran kristal zeolit (Donéliené dkk., 2010).

2. Metode Penelitian

2.1. Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini yaitu *water bath*, *magnetic stirrer*, botol *poly propylen*, pH indikator, desikator, termometer, neraca digital, gelas kimia, oven, erlenmeyer, mortar, kertas saring, ayakan mesh, dan corong gelas. Sedangkan bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu Zeolit alam Lampung (ZAL) yang diperoleh dari CV. Minatama, Bandar Lampung dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 79,106/15,824$ (%berat), atau rasio mol $\text{Si}/\text{Al} = 1,3/0,15$ mol/mol (Ginting dkk., 2017). NaOH (*Pro Analysis*) UNI-CHEM CNA 43/500, serbuk Al_2O_3 (*Pro Analysis*) UNI-CHEM CAS 169/1000, dan akuades didapatkan dari PT. Bratachem, Bandar Lampung.

2.2. Proses Pembuatan Larutan Sintesis

Dalam penelitian ini, dilakukan sintesis Zeolit LTA dengan variasi waktu *aging* 0, 15, 30, dan 45 jam dengan komposisi molar gel silika alumina = $1,92\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:3,16\text{Na}_2\text{O}:128\text{H}_2\text{O}$ (Mirfendereski and Mohammadi, 2016).

1) Pretreatment ZAL

ZAL sebanyak 11,377 gram dihaluskan menggunakan mortar dan setelah itu diayak menggunakan ayakan 200 mesh. Lalu aduk ZAL dengan menggunakan *magnetic stirrer*.

2) Pembuatan Larutan Sodium Hidroksida (Konsentrasi 1,374 M)

Larutkan 10 gram NaOH ke dalam 182,48 gram H_2O . Kemudian larutan NaOH dibagi menjadi 2 dengan jumlah volume yang sama yaitu 91,24 mL. Beri nama larutan A dan B.

3) Pembuatan Larutan Sodium Silikat (Larutan C)

Larutkan sebanyak 11,377 gram ZAL ke dalam larutan A yaitu 91,24 mL NaOH 1,374 M diaduk hingga homogen pada suhu 60°C selama 1 jam menggunakan *magnetic stirrer*.

4) Pembuatan Larutan Sodium Aluminat (Larutan D)

Larutkan Al_2O_3 sebanyak 6,783 gram ke dalam larutan B yaitu 91,24 mL NaOH 1,374 M, kemudian aduk hingga homogen pada suhu 60°C selama 1 jam menggunakan *magnetic stirrer*.

5) Pembuatan Larutan Silika Alumina (Larutan E)

Larutan C ditambahkan ke dalam larutan D dan dicampur hingga terbentuk gel silika alumina yang homogen. Selanjutnya gel dibiarkan selama 1 jam.

2.3. Proses Sintesis Zeolit

Tahapan Sintesis Zeolit LTA adalah sebagai berikut :

- 1) Tahapan *Aging*
Waktu *aging* yang divariasikan, yaitu 0 jam, 15 jam, 30 jam, 45 jam.
- 2) Tahapan Sintesis
Gel silika alumina yang telah melalui tahapan *aging* dimasukkan ke dalam botol polipropilen (PP) dan direaksikan secara hidrotermal pada *water bath*. Proses kristalisasi menggunakan aplikasi metode *step change*, yaitu dengan suhu *step change* $T_1 = 90^\circ\text{C}$ dan $T_2 = 95^\circ\text{C}$ dan waktu *step change* $t_1 = 1,5$ jam dan $t_2 = 2,5$ jam.
- 3) Setelah selesai proses hidrotermal, sampel dikeluarkan dari *water bath* dan selanjutnya disaring menggunakan kertas saring untuk memisahkan padatan dengan *mother liquor*. *Mother liquor* ditampung dan disimpan di dalam botol. Padatan yang merupakan produk dari sintesis ini dicuci beberapa kali menggunakan akuades sampai pH netral dan selanjutnya padatan dikeringkan dalam oven selama 2 jam pada suhu 100°C . Padatan didinginkan di dalam desikator, setelah itu padatan siap untuk dianalisis.

2.4. Karakterisasi Zeolit

Zeolit LTA dilakukan karakterisasi meliputi:

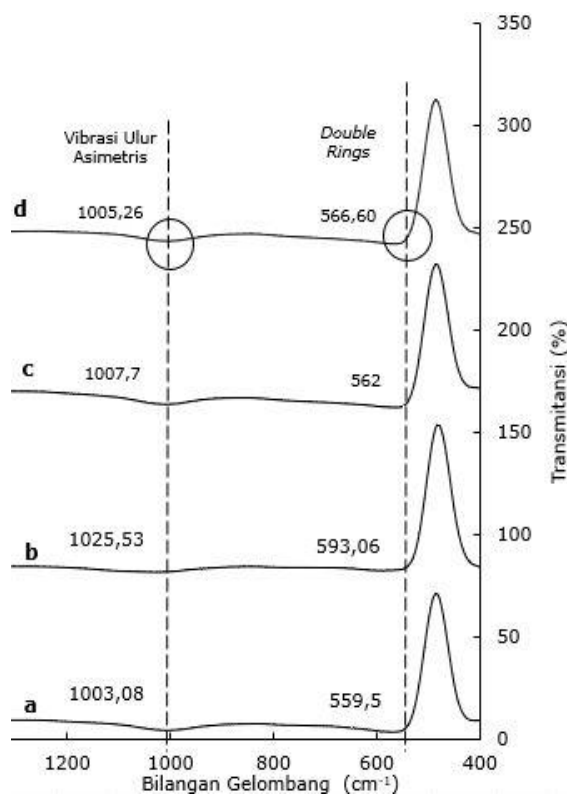
- 1) *X-Ray Diffraction* (XRD) menggunakan alat PHILIPS-binary (*scan*) dengan nilai rentang $2\theta = 5 - 50$.
- 2) *Scanning Electron Microscopy* (SEM) menggunakan alat ZEISS *Electron Microscopy* perbesaran 2000 – 10.000x.
- 3) Brunaur, Emmet, and Teller (BET) menggunakan alat Quanthachrome Instrument.
- 4) *Fourier Transmission Infra Red* (FTIR) menggunakan alat Shimadzu, Type : IRPrestige 21 dengan bilangan gelombang antara $400-2000\text{ cm}^{-1}$.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Bilangan Gelombang Zeolit LTA

Hasil FTIR pada kisaran gelombang $400 - 2000\text{ cm}^{-1}$ untuk Zeolit LTA dapat digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang

terdapat dalam sampel Zeolit LTA. Secara umum, zeolit memiliki karakteristik daerah serapan infra merah di sekitar panjang gelombang antara $300-1200\text{ cm}^{-1}$ (Saraswati, 2015). Hasil Karakterisasi FTIR dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. FTIR Zeolit A *Aging* (a) 0 jam, (b) 15 jam, (c) 30 jam, dan (d) 45 jam

Berdasarkan Gambar 1 maka dapat dibuat perbandingan antara bilangan gelombang FTIR dari Zeolit LTA *aging* 0, 15, 30, dan 45 jam untuk disajikan dalam bentuk Tabel 1 dengan acuan bilangan gelombang Zeolit LTA standar (Saraswati, 2015). Daerah serapan sekitar $1500-1000\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi ulur asimetri O—Si—O dan O—Al—O dari kerangka aluminosilikat. Serapan pada daerah ini ditunjukkan oleh semua zeolit hasil sintesis. Vibrasi ulur simetri Si—O dan Al—O muncul pada daerah serapan sekitar $600-700\text{ cm}^{-1}$. Salah satu karakter Zeolit LTA adalah memiliki *double rings* yang ditunjukkan dengan munculnya serapan pada daerah $550-600\text{ cm}^{-1}$, vibrasi tekuk dari Si—O dan Al—O pada kerangka aluminosilikat Zeolit LTA muncul pada daerah serapan sekitar $500 - 400\text{ cm}^{-1}$.

Dari tabel 1 dapat dilihat bahwa Zeolit LTA *aging* 0, 15, 30, dan 45 jam semuanya memiliki ciri vibrasi ulur asimetri O—Si—O dan O—Al—O serta ciri khas dari Zeolit tipe LTA me-

Tabel 1. Karakteristik FTIR Zeolit LTA Sintesis

Zeolit LTA Aging (jam)				Panjang Gelombang (cm ⁻¹)*	Type of IR Bond
0	15	30	45		
1003,08	1025,53	1007,70	1005,26	1000-1500	Vibrasi O-Si-O dan O-Al-O
559,5	593,06	562,0	566,66	550-600	Double ring

*Sumber: Saraswati, 2015

memiliki *double rings* dengan panjang gelombang yang tidak terlalu berbeda secara signifikan. Umumnya pada struktur zeolit mempunyai dua jalinan yaitu internal dan eksternal. Karakteristik *double rings* merupakan jalinan eksternal antara lapisan zeolit satu dengan yang lain (Saraswati, 2015).

3.2. Jenis Zeolit berdasarkan Nilai 2 θ

Hasil analisis XRD ditampilkan pada Gambar 2. Analisis padatan menggunakan XRD dapat memberikan informasi mengenai kekristalan suatu mineral tertentu dan senyawa yang ada dalam suatu sampel. Hal ini dikarenakan setiap mineral mempunyai pola difraktogram yang spesifik. (Saraswati, 2015). Dari hasil analisis XRD Zeolit LTA *aging* 0 jam menunjukkan bahwa mineral penyusun terbesar adalah calcium alluminate silicate, anorthite dan mullite yang ditunjukkan dengan intensitas tajam pada daerah 2 θ = 9,438; 22,479; 25,978; 26,235; dan 31,821 .

Sedangkan dari analisis XRD Zeolit LTA *aging* 15, 30 dan 45 jam menunjukkan bahwa mineral penyusun terbesar adalah Zeolit LTA yang ditunjukkan pada nilai 2 θ yang berada di intensitas gelombang kategori Zeolit LTA standar. Nilai intensitas Zeolit LTA hasil sintesis berada pada daerah 2 θ = 10,2; 16,1; 17,7; 24,05; 26,2; 27,2; 29,1; 30,02; 32,6; 35,8; 36,6; 37,3; 39,5; 43,6; 47,4; 48,6; dan 49,8.

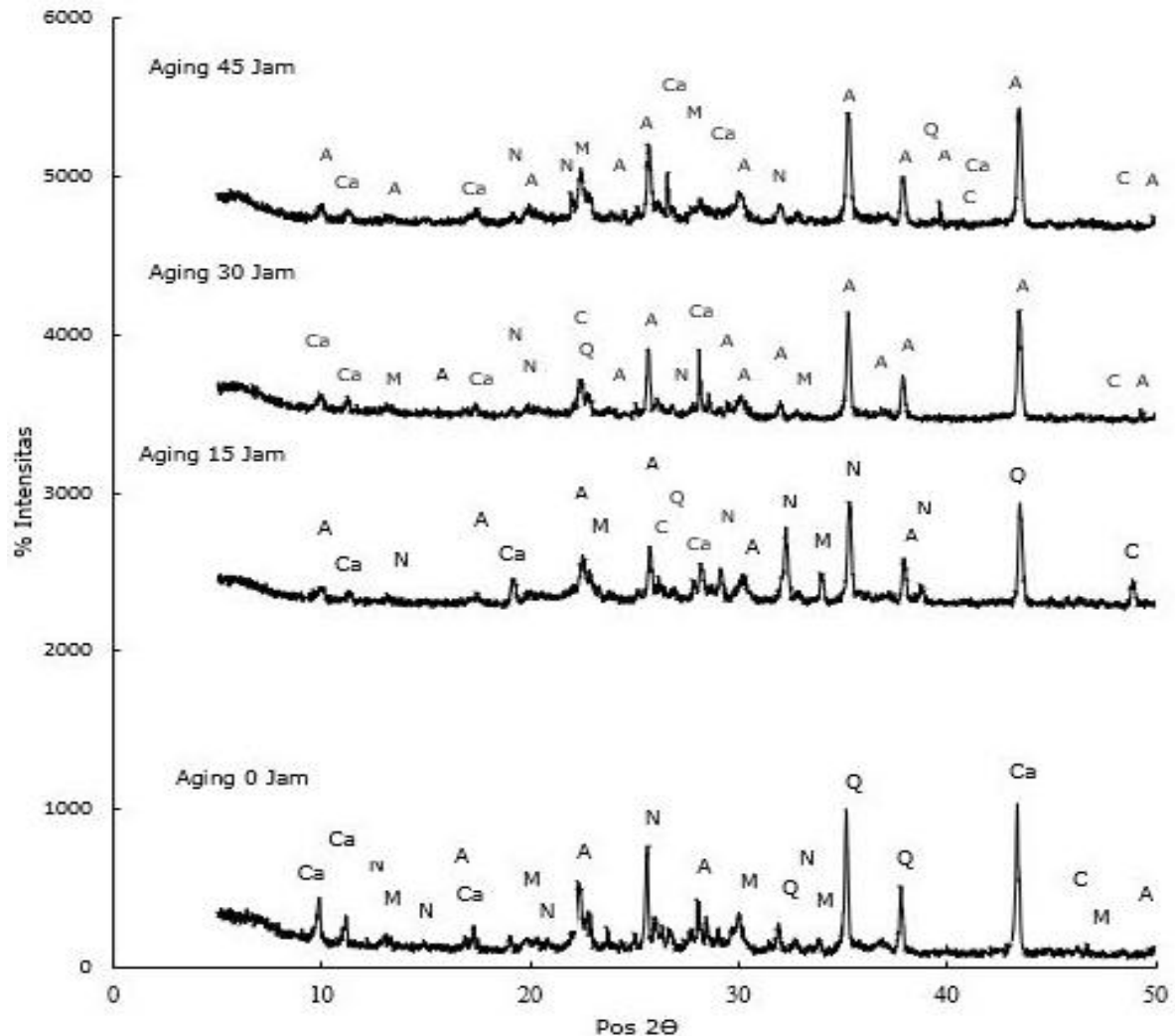
Dapat terlihat bahwa dari keempat grafik XRD pada Gambar 2, dari interval *range* 0-22 pos 2 θ dan *range* 36-50 pos 2 θ tidak ada pertumbuhan zeolit yang signifikan. Hal ini dikarenakan pada nilai daerah 2 θ = 10,1945; 11,1379; 13,1979; 17,297; 19,0080; 19,8101; 22,3719, dan nilai 2 θ = 36,9184; 44,8314; 46,1908 menunjukkan sampel masih dalam bentuk ZAL, (Ginting dkk., 2017). Grafik mulai menunjukkan lonjakan nilai yang intens di kisaran nilai 2 θ = 22-36, hal ini dapat disimpulkan bahwa pada saat Zeolit LTA tidak *diaging* (0 jam) kristal zeolit belum terbentuk atau terbentuk namun

dengan intensitas yang rendah. Zeolit sintesis yang *diaging* 15, 30, dan 45 jam menunjukkan bahwa telah terbentuk Zeolit LTA sebagai produk utama. Hal tersebut menandakan bahan baku ZAL dapat meluruh menjadi produk Zeolit LTA. Intensitas puncak difraksi XRD dari Zeolit LTA yang tidak *diaging* lebih lemah dibandingkan dengan yang telah mengalami proses *aging*. Hal ini disebabkan karena zeolit yang tidak *diaging*, produknya masih berupa amorf (Tong dkk., 2014). Selanjutnya dilakukan perhitungan persen kristalinitas relatif terhadap keempat produk Zeolit LTA hasil sintesis. (Rayalu dkk., 2005).

Tabel 2. Persen Kristalinitas Relatif Zeolit LTA

Waktu Aging	% Kristalinitas
0 jam	19,84
15 jam	22,75
30 jam	34,79
45 jam	66,15

Dari hasil perhitungan persen kristalinitas Zeolit LTA dapat terlihat jelas bahwa terdapat kenaikan persen kristalinitas dari Zeolit LTA dengan peningkatan waktu *aging*. Hal ini disebabkan karena peningkatan waktu *aging* akan mendorong percepatan proses kristalisasi zeolit, peningkatan pesat pada laju kristalisasi, dan menaikkan jumlah inti kristal yang terbentuk. *Aging* yang dilakukan pada suhu lingkungan akan meningkatkan interaksi antar spesies, yang kemudian akan menyebabkan terjadinya peningkatan konsentrasi spesies prekursor pada proses nukleasi, selanjutnya akan mempercepat nukleasi. Benih dari kristal zeolit terbentuk dalam gel selama proses *aging*. Inti kristal secara dominan terbentuk selama proses pengendapan hidrogel dan selama *aging* hidrogel, hal ini terjadi karena adanya reaksi dari spesies yang reaktif pada area permukaan dan daerah dibawah permukaan partikel gel. Inti dapat tumbuh dalam kontak dengan larutan, sehingga harus dilepaskan dari matriks gel pada awal proses kristalisasi. Dengan adanya peningkatan waktu *aging* maka akan memungkinkan terbentuknya lebih banyak inti dekat dengan permukaan.



Gambar 2. Hasil XRD Zeolit LTA Aging 0, 15, 30, dan 45 jam

Keterangan Gambar :

A = Zeolit LTA ($\text{Al}_{12}\text{Na}_{12}\text{O}_{48}\text{Si}_{12}$)

M = Mullite ($\text{Al}_{2,34}\text{O}_{4,83}\text{Si}_{0,66}$)

C = Corundum (Al_2O_3)

Ca = Calcium Aluminum Silicate Ca ($\text{Al}_2\text{O}_8\text{Si}_2$)

N = Anorthite ($\text{Al}_2\text{CaO}_8\text{Si}_2$)

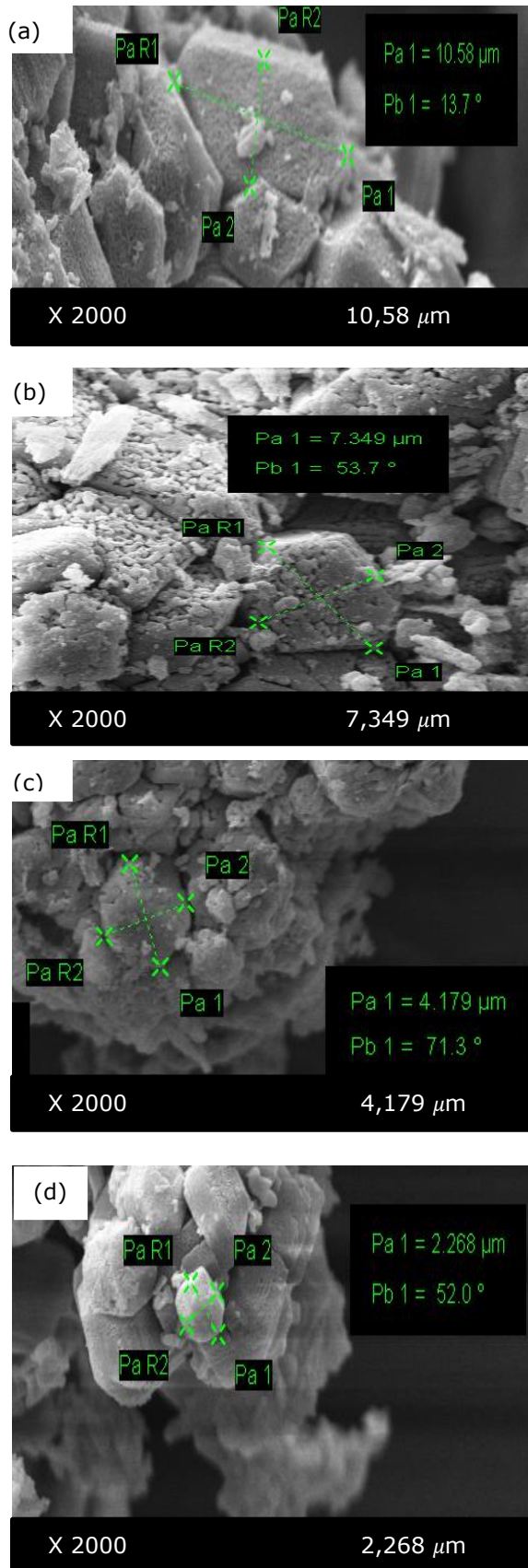
Q = Quartz (SiO_2)

Oleh karena itu, keseluruhan reaksi menjadi lebih cepat, ukuran produk kristal yang terbentuk menjadi lebih kecil, dan jumlah spesifiknya meningkat. (Donéliené dkk., 2010; Chen dkk., 2007; Palcic dkk., 2012). Dapat disimpulkan bahwa gel sodium alumina silika dapat memproduksi lebih banyak kristal pada waktu *aging* yang lebih lama.

3.3. Morfologi Zeolit LTA

Meskipun dari hasil katakterisasi XRD telah terbentuk Zeolit LTA, namun hasil karakterisasi morfologi menggunakan SEM belum terlihat

dengan jelas bentuk kristal Zeolit LTA (Gambar 3). Pada Zeolit LTA *aging* 30 dan 45 jam sebagian besar produk yang terbentuk adalah kristal dengan sebagian kecil terdiri dari amorf. Hal ini dapat dijelaskan dari hasil XRD dan perhitungan persen kristalinitas produk Zeolit LTA. Pada Zeolit LTA *aging* 30 dan 45 jam diperoleh persen kristalinitas produk Zeolit LTA yang relatif tinggi dibandingkan dengan zeolit LTA *aging* 0 dan 15 jam. Hal ini mengindikasikan bahwa saat proses *aging* gel zeolit pada suhu ruang, telah terbentuk inti kristal zeolit. Dari hasil analisis SEM menunjukkan ukuran dari produk semakin mengecil seiring dengan menaikkan waktu *aging*.



Gambar 3. Hasil SEM Zeolit A Aging (a) 0 jam, (b) 15 jam, (c) 30 jam, dan (d) 45 jam

Diperoleh dari hasil SEM ukuran produk Zeolit LTA *aging* 0 jam adalah $10,58 \mu\text{m}$. Untuk ukuran produk Zeolit LTA *aging* 15, 30 dan 45 jam berturut-turut adalah $7,349 \mu\text{m}$; $4,179 \mu\text{m}$; dan $2,268 \mu\text{m}$. Hal ini disebabkan karena saat menaikkan waktu *aging* dapat menyebabkan penyisipan silika tambahan menjadi padatan aluminosilikat dan akan meningkatkan jumlah inti yang lebih kecil sehingga memberi hasil zeolit lebih baik dan lebih tinggi (Kovo and Holmes, 2010). Hasil ini menunjukkan bahwa semakin lama waktu *aging* akan mendorong pembentukan kristal Zeolit LTA dengan ukuran yang lebih kecil.

3.4. Isotherm Adsorpsi & Pori Zeolit LTA

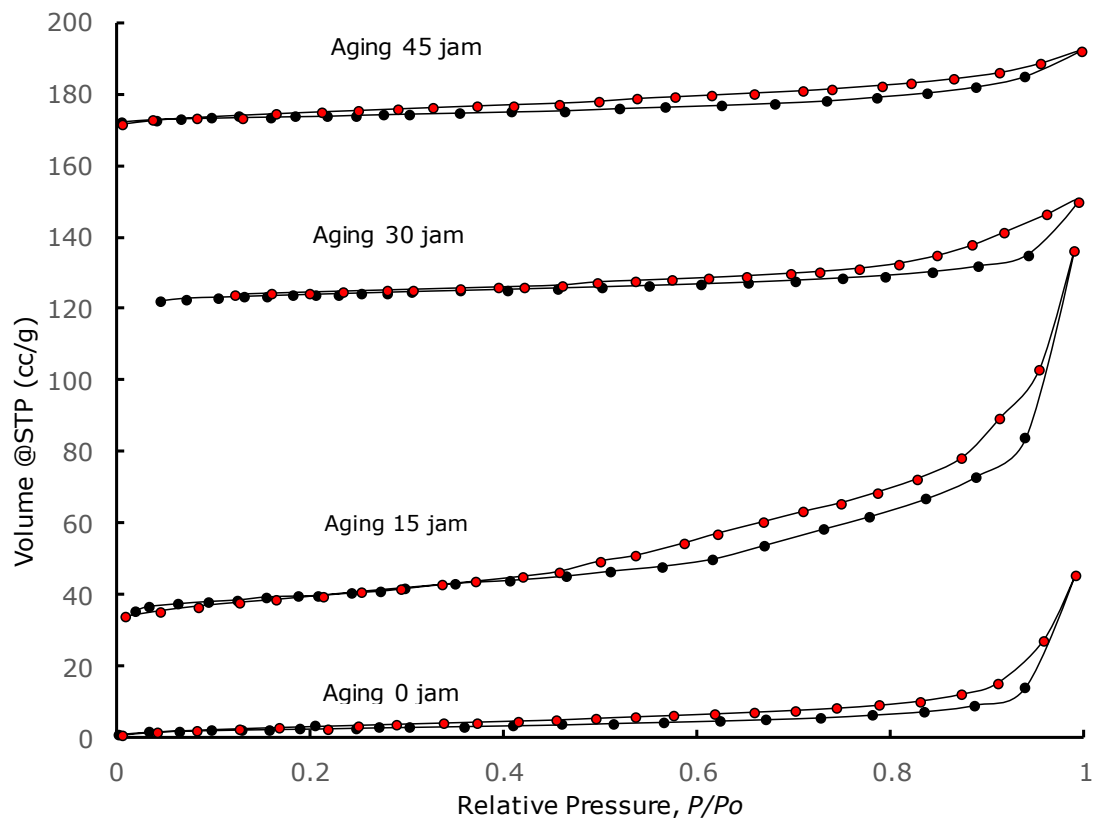
Hasil analisis BET ditampilkan pada Tabel 3, Gambar 4, dan Gambar 5. Analisis BET dilakukan untuk mengetahui luas permukaan spesifik, volume pori, dan diameter pori dari produk yang dihasilkan.

Tabel 3. Hasil Analisis BET Zeolit LTA sintesis

Run	Variasi Waktu Aging (jam)	Luas Permukaan Total (m^2/g)	Total Volume Pori (cc/g)
1	0	8,617	0,06989
2	15	34,82	0,1645
3	30	14,784	0,04643
4	45	12,913	0,03417

Berdasarkan data pada Tabel 3. dapat dilihat bahwa semakin lama waktu *aging* maka cenderung semakin besar luas permukaan. Luas permukaan terbesar diperoleh pada variasi waktu *aging* 15 jam yaitu $34,82 \text{ m}^2/\text{g}$. Sedangkan luas permukaan terkecil diperoleh pada waktu *aging* 0 jam yaitu $8,617 \text{ m}^2/\text{g}$. Semakin besar luas permukaan zeolit maka akan semakin besar kemampuannya untuk berinteraksi dan berikatan dengan molekul – molekul air dalam etanol. Kemudian volume pori terbesar diperoleh pada Zeolit LTA dengan variasi waktu *aging* 15 jam yaitu sebesar $0,1645 \text{ cc/g}$. sedangkan volume pori terkecil diperoleh pada variasi waktu *aging* 45 jam yaitu sebesar $0,03417 \text{ cc/g}$. Semakin besar volume pori maka daya tampung senyawa yang terjerap dalam pori-pori Zeolit LTA akan semakin besar juga (Khaidir, 2011).

Diameter pori rata – rata terbesar dimiliki oleh sampel pada variasi waktu *aging* 0 jam yaitu sebesar $162,224 \text{ \AA}$. Sedangkan diameter pori terkecil dimiliki oleh sampel dengan variasi waktu *aging* 45 jam yaitu sebesar $52,9207 \text{ \AA}$. Hal tersebut menunjukkan Zeolit LTA yang terbentuk merupakan Zeolit LTA yang memiliki kisaran diameter *mesopori* ($2\text{-}50 \text{ nm}$) atau ($20 \text{ \AA}\text{-}500 \text{ \AA}$) (Gregg & Sing 1982).



Gambar 4. Grafik Isoterm Adsorpsi-Desorpsi Zeolit A Aging 0 jam, 15 jam, 30 jam, dan 45 jam

Keterangan Gambar:

- = Adsorpsi
- = Desorpsi

Berdasarkan Gambar 4., dapat dilihat bahwa isotherm adsorpsi pada penelitian ini mengikuti tipe ketiga, dimana pada titik awal grafik tidak ada lonjakan drastis untuk kenaikan interval seperti pada isotherm tipe kedua dan karenanya tidak ada formasi monolayer yang dapat diidentifikasi. Adsorpsi Isotherm tipe ketiga ini interaksi adsorben-adsorbat untuk kondisi ini relatif lemah dan molekul yang teradsorpsi mengelompok di sekitar lokasi yang paling cocok pada permukaan padat tidak berpori atau berpori. Pada isotherm tipe ketiga jumlah teradsorpsi tetap terbatas pada tekanan saturasi (Thommes dkk., 2015). Karakteristik dari *Hysteresis loops* pada penelitian ini mengikuti jenis H3 loop. Ada dua ciri khas dari tipe H3 loop, yaitu: cabang adsorpsi menyerupai isotherm Tipe II, batas bawah cabang desorpsi biasanya terletak pada rongga yang diinduksi oleh P/P_0 (Thommes dkk., 2015).

Berdasarkan Gambar 4, menunjukkan bahwa isotherm adsorpsi nitrogen di semua sampel Zeolit LTA memperlihatkan pola yang sejenis

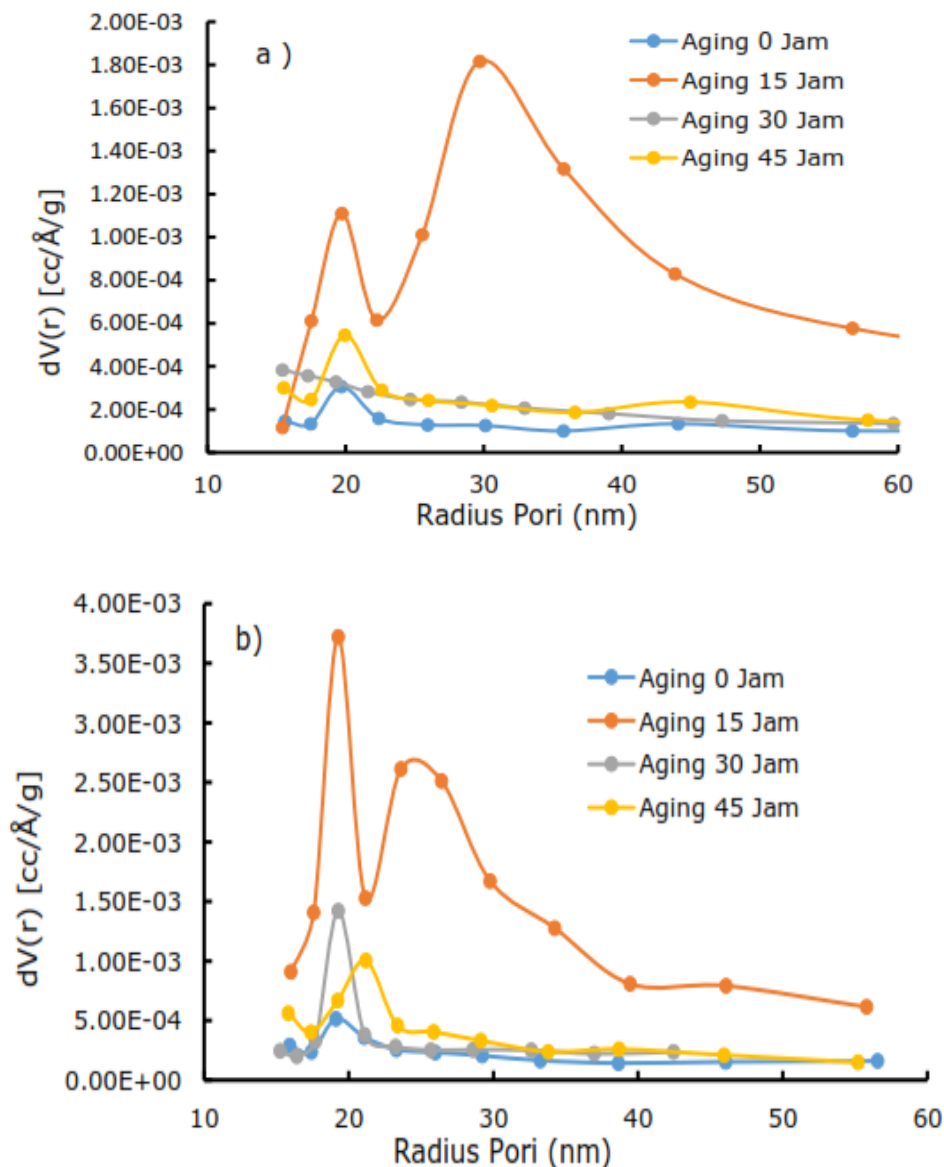
dimana ada lonjakan kenaikan secara cepat pada tekanan relatif (P/P_0) rendah, lalu melambat pada pertengahan dan adanya lonjakan kenaikan dengan cepat pada P/P_0 mendekati satu. Kenaikan pertama diakibatkan oleh molekul gas yang teradsorpsi berkontak dengan daerah berenergi pada permukaan padatan. Proses pengisian ini membentuk lapisan tunggal, dimana penambahan molekul gas terjadi saat permukaan diisi oleh molekul gas dan membentuk lapisan tunggal pada daerah P/P_0 lebih tinggi. Pertambahan ini berdampak terbentuknya lapisan berlapis (*multilayer*) saat akhir pengisian, terjadi kondensasi molekul gas yang teradsorpsi, selain itu juga terlihat adanya loop histeresis pada daerah pertengahan (Hartanto, 2011). Percabangan antara garis desorpsi dan adsorpsi disebut histeresis, percabangan ini dapat terjadi dikarenakan adanya kondensasi yang tertunda sehingga mengakibatkan fasa adsorpsi menjadi metastabil, umumnya peristiwa ini dikaitkan dengan kondensasi kapiler. Kondensasi yang tertunda mengakibatkan

adsorpsi yang bercabang dan membuat loop histerisis. Hal ini dapat terjadi karena tidak adanya kesetimbangan termodinamika yang tercapai selama proses adsorpsi berlangsung (Thommes dkk., 2015).

Karakteristik padatan berpori meso juga dapat dilihat dari data grafik distribusi ukuran pori dengan menggunakan metode BJH (*Barret, Joiner, Halenda*) adsorpsi dan desorpsi pada Gambar 5.

Berdasarkan Gambar 5. dapat dilihat bahwa semua sampel waktu *aging* 0 jam, 15 jam, 30 jam, dan 45 jam menunjukkan pori berukuran mesopori yang teramati pada grafik distribusi ukuran pori (a) adsorpsi dan (b) desorpsi dengan terus menunjukkan kenaikan pada

diameter pori sekitar 15 – 19,7 nm. Pada variasi waktu *aging* 0 jam terjadi kenaikan perubahan volume pori per gram sampel pada diameter pori 15,6 – 19,7 nm. Kemudian pada variasi waktu *aging* 15 jam terjadi kenaikan perubahan volume pori per gram sampel pada diameter pori 15,4 – 19,2 nm, sedangkan pada waktu *aging* 30 jam terjadi kenaikan perubahan volume pori per gram sampel pada diameter pori 15,4 sampai 17,68 nm dan 15,5 sampai 17,38 nm pada waktu *aging* 45 jam. Hasil Sintesis Zeolit LTA *Aging* 30 dan 45 jam menunjukkan range distribusi ukuran pori yang lebih sempit dibandingkan dengan *aging* 0 jam dan 15 jam, yang berarti pori bersifat lebih selektif dalam adsorpsi larutan etanol-air.



Gambar 5. Grafik Distribusi Ukuran Pori Zeolit LTA (a) Adsorpsi dan (b) Desorpsi

4. Kesimpulan

Dari hasil karakterisasi terhadap produk sintesis, menunjukkan bahwa telah terbentuk produk utama yaitu Zeolit LTA pada semua variasi waktu aging. Hasil analisis FTIR menunjukkan semua hasil sintesis memiliki struktur *double rings* yang merupakan ciri khas Zeolit LTA dengan bilangan gelombang inframerah di rentang 550-600 cm^{-1} . Hasil analisis SEM menunjukkan adanya morfologi Zeolit LTA dengan ukuran kristal yang kecil sebesar 2,268 μm . Hasil analisis BET menunjukkan ukuran pori Zeolit LTA yang dihasilkan tergolong kedalam daerah mesopori (20Å - 500Å) yang diidentifikasi dengan menggunakan metode BJH (*Barret, Joiner, Halenda*). Persen kristalinitas relative produk Zeolit LTA tertinggi diperoleh pada waktu aging 45 jam adalah sebesar 66,15%, hasil uji performa terhadap adsorpsi dehidrasi campuran etanol-air, kadar akhir etanol yang diperoleh sebesar 99,64%.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Universitas Lampung yang telah memberi dukungan finansial terhadap penelitian ini melalui program Penelitian Unggulan Perguruan Tinggi (PUPT) Unila 2018 dengan kontrak No. 1480/UN26.21/PN/2018.

Daftar Pustaka

- Chen, Hongliang, Chunshan Song, Weishen Yang. (2007). Effect of aging on the synthesis and performance of silicate membranes on silica tubes without seeding, *Microporous and Mesoporous Materials*, 102, 249-257.
- Chopade, V. J., Khandetod, Y. P., and Mohod, A. G. (2015). Dehydration of Ethanol-Water Mixture Using 3a Zeolit Adsorbent, *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, 5 (11), 152-155.
- Donélienè, Jolanta., Vaiciukynienè, Danutè., and Kantautas, Aras. (2010). The Influence of Alumosilicate Gel Aging on the Synthesis of NaX Zeolite, *Scientific Journal of Riga Technical University Material Scxience and Applied Chemistry*, 22, 30-34.
- Ginting, Simparkin Br, Sebastian Djoni Syukur, dan Yeni Yulia. (2017). Kombinasi Adsorben Biji Kelor – Zeolit Alam Lampung untuk Meningkatkan Efektivitas Penjerapan Logam Pb dalam Air secara Kontinu pada Kolom Fixed Bed Adsorber, *Jurnal Rekaya Proses*, 11 (1), 1-11.
- Gregg SJ & Sing KSW. (1982). Adsorption, Surface Area and Porosity. 2nd Edition, London: Academic Press, 86 (10), 957-962.
- Hartanto, Djoko., Tri Esti Purbaningtias, Hamzah Fansuri, Didik Prasetyoko. (2011). Karakterisasi Struktur Pori dan Morfologi ZSM-2 Mesopori yang Disintesis dengan Variasi Waktu Aging, *Jurnal ILMU DASAR*, 12 (1), 80-90.
- Hui, K. S., and Chao, C. Y. H. (2005). Effects of step-change of synthesis temperature on synthesis of zeolite 4A from coal fly ash, *Microporous and Mesoporous Materials*, 88, 145-151.
- Khaidir. (2011). Modifikasi Zeolit Alam Sebagai Material Molecular Sieve dan Aplikasinya pada Proses Dehidrasi Bioetanol, *Thesis*, Institut Pertanian Bogor, Indonesia.
- Kovo, A.S. and S.M. Holmes. (2010). Effect of aging on the synthesis of kaolin-based zeolite Y from ahoko Nigeria using a novel metakaolinization technique, *Journal Dispersion Science Technology*, 31, 442-448.
- Mirfendereski, Mojtaba., and Mohammadi, Toraj. (2016). Effects of Synthesis Parameters on the Characteristics of NaA Type Zeolite Nanoparticles, *Proceedings of the World Congress on Recent Advances in Nanotechnology (RAN'16)*, Prague, Czech Republic, April 1-2, 2016, No. 113.
- Palcic, Ana, Lavoslav Sekovanic, Boris Subotic, and Josip Bronic. (2012). Zeolite A Synthesis under Dynamic Conditions, after Hydrogel Aging. *Croatia Chemica ACTA*, 85 (3), 297-301.
- Rayalu, S.S., J.S. Udhoji, S. U. Meshram, R. R. Naidu, and S. Devotta. (2005). Estimation of Cristalinity in Flyash-based Zeolite-A using XRD and IR Spectroscopy, *Environment Materials Unit, National Environmental Engineering Research Institute*, 89, 2147-2151 : India.

- Saraswati, Indah. (2015). Zeolite-A Synthesis from Glass, *Jurnal Sains dan Matematika*, 23 (4), 112-115.
- Taufany, Fadlilatul, Nonoet Soewarno, Koko Yuwono, Dimas Ardiyanta, Melvina Eliana, dan Indi Raisa Girsang. (2015). Feed Plate and Feed Adsorbent Temperature Optimisation of Distillation – Adsorption Process to Produce Absolute Ethanol. *Modern Applied Science*, 9 (7), 140-147.
- Thommes, Matthias., Katsumi Kaneko, Alexander V. Neimark, James P. Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol, and Kenneth S.W. Sing. (2015). Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Applied Chemistry*, 87 (9-10), 1051-1069.
- Tong, Fei, Weiwei Ji, Ming Li, Changfeng Zeng, and Lixiong Zhang. (2014). Investigation of the crystallization of zeolite A from hydrogels aged under high pressure, *Royal Society of Chemistry*, 16, 8563-8569.